

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hiroaki MORI, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: PURIFICATION PROCESS OF FLUORENYLIDENEDIALYLPHENOL

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-303564	October 17, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 1 7 日
Date of Application:

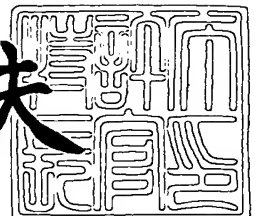
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 0 3 5 6 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 0 3 5 6 4]

出 願 人 J F E ケ ミ カ ル 株 式 有 限 公 司
Applicant(s): 旭 有 機 材 工 業 株 式 有 限 公 司

2 0 0 3 年 8 月 5 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 6 2 7 5 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 ADK209112

【提出日】 平成14年10月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 39/17

【発明の名称】 フルオレニリデンジアリルフェノールの精製方法

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区九段北四丁目 1 - 3 アドケムコ株式会社
社内

 【氏名】 森 浩章

【発明者】

 【住所又は居所】 宮城県延岡市中の瀬町 2 丁目 5 9 5 5 番地 旭有機材工業株式会社内

 【氏名】 稲富 茂樹

【特許出願人】

 【識別番号】 591067794

 【氏名又は名称】 アドケムコ株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 000117102

 【氏名又は名称】 旭有機材工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100077698

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

 【識別番号】 100098707

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 近藤 利英子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9718895

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フルオレニリデンジアリルフェノールの精製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールを、該化合物と包接化合物を形成する化合物 A を含む溶媒に溶解させて包接化合物を形成した後、該包接化合物を析出させることを特徴とする 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールの精製方法。

【請求項 2】 包接化合物の溶液を、該包接化合物に対する貧溶媒中に投入して包接化合物を析出させる請求項 1 に記載の精製方法。

【請求項 3】 貧溶媒が、脂肪族炭化水素系溶媒である請求項 2 に記載の精製方法。

【請求項 4】 析出した包接化合物を、溶媒に溶解し、該溶媒の一部とともに化合物 A を蒸留除去して、化合物 A を含まない 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールを得る請求項 1 に記載の精製方法。

【請求項 5】 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールが溶媒に溶解した溶液状態である請求項 4 に記載の精製方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールの精製方法に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールは、ポリエステルやポリアミドの原料として有用であり、ポリマー骨格へのフルオレン骨格の導入や、さらには構造中にあるアリル基を利用したポリマー構築が可能で、光学的、機械的、その他の種々の機能性を発現することで知られている。4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールの製法例としては、特許文献 1 に記載の

方法が知られている。

【0003】

【特許文献1】

特開平10-77338号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールは、機能性高分子原料としての用途が期待され、高純度な製品が望まれている。しかしながら、その結晶性の低さから、十分な純度の4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールを効率的に得ることは困難であった。

従って本発明の目的は、機能性高分子用の原料として有用な4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールの工業的に有利な精製方法を提供することにある。

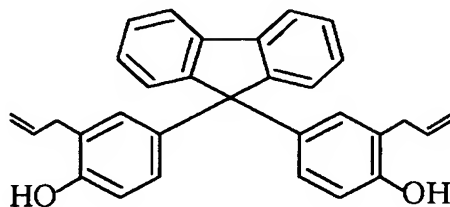
【0005】

【課題を解決するための手段】

上記目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、粗4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールを、該化合物と包接化合物を形成する化合物Aを含む溶媒に溶解させて包接化合物を形成した後、該包接化合物を析出させることを特徴とする4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールの精製方法を提供する。

【0006】

本発明において、4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールは下記構造式で表される。



【0007】

【発明の実施の形態】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

本発明を適用する対象となる、4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールの製法例としては、第一の方法として、酸触媒の存在下でフルオレノンと o-アリルフェノールとから 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールを合成し、次いで反応混合物から、酸触媒および過剰の o-アリルフェノールを減圧蒸留などの手法で除去し、粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールを得る方法が挙げられる。

【0008】

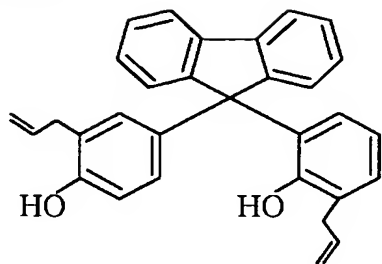
第二の方法として、4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジフェノールを塩基化合物の存在下でハロゲン化アリルを作用させてジアリルエーテル化し、次いでクライゼン転位反応で粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールを得る方法が挙げられる。

【0009】

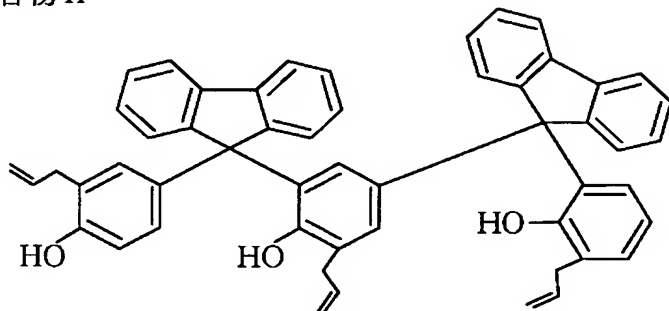
このようにして得られた反応生成物中には、第一の方法においては、下記化合物 I や化合物 II などが含まれており、第二の方法においては、クライゼン転位反応で使用した溶媒や副生成物として下記化合物 III などが含まれている。このような副生物を含む粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールの純度は通常 80 ~ 90 % である。

【0010】

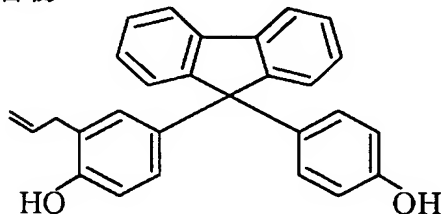
化合物I



化合物II



化合物III



【0011】

前記粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールの精製および回収は以下のようにして行なう。先ず、粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールを、該化合物と包接化合物を形成する化合物 A を含む溶媒に溶解する。この際、化合物 A が上記溶媒を兼ねることが好ましいが、化合物 A に適量の他の溶媒を混合して使用してもよい。

【0012】

包接化合物を形成する化合物 A は、一般的には極性溶媒であり、粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールを包接化合物にする際の溶媒としても使用される。具体的には、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル

イソブチルケトンなどのカルボニル化合物、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸、ピリジン、アニリンなどのアミン類、フェノール、クレゾールなどのフェノール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピルなどの酢酸エステル、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロベンゼンなどの有機ハロゲン化物など、4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールと包接化合物を形成し得るあらゆる化合物 A (極性溶媒) およびこれらの混合物を挙げることができる。

【0013】

化合物 A を含む溶媒に、粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールを溶解する温度は、20 ~ 200℃、好ましくは 50 ~ 120℃である。溶解温度が上記温度より低いと粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールの溶解性が低下したり、溶解に労力を要す。一方、溶解温度が上記温度を超える高温であると、アリル基の脱離が起こるために好ましくない。化合物 A (極性溶媒) の使用量は、粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールの質量に対し、0.5 ~ 5 質量倍で、好ましくは 0.7 ~ 2 質量倍である。

【0014】

次に、4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールと化合物 A との包接化合物を析出させる。以下に簡便な方法として、上記包接化合物の溶液を、該包接化合物に対して貧溶媒である溶媒中へ投入する方法を例示する。上記包接化合物の溶液を、貧溶媒である脂肪族炭化水素系溶媒に滴下する。使用する脂肪族炭化水素系溶媒としては、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、石油エーテルなどを挙げることができる。脂肪族炭化水素系溶媒の使用量としては、前記包接化合物の溶液の質量に対して 1 ~ 20 質量倍、好ましくは 3 ~ 10 質量倍である。前記包接化合物の溶液を滴下終了後、1 ~ 3 時間程度攪拌して包接化合物の析出 (または結晶化) を完全なものとする。

【0015】

ここで析出した包接化合物は、該化合物に含まれる化合物 A を別とすれば、十分な純度に精製されている。得られた包接化合物は、該化合物に含まれる化合物 A が、次工程の妨げとならない場合には、そのまま製品としてもよく、また、以下に例示するような方法で化合物 A（極性溶媒）を除去して製品としてもよい。例えば、析出した包接化合物を別途溶媒に溶解する。この際の溶解温度は、0～200℃、好ましくは20～100℃である。なお、200℃を超える温度での溶解作業は、4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールのアリル基の脱離が起こるために好ましくない。

【0016】

前記包接化合物の溶液を加熱して、包接された化合物 A を蒸留除去する。化合物 A の蒸留除去を円滑に進めるため、蒸留除去を減圧下で実施する、溶解に使用した溶媒の一部とともに化合物 A を留去するなどの方法を採用することができる。化合物 A を蒸留除去した後の4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールは、溶解に使用した溶媒をすべて濃縮除去し、固形状として製品としてもよく、溶解に使用する溶媒を、次工程で使用可能な溶媒とし、化合物 A を除去後の溶液を適当な濃度に調節し、溶液状の製品として、そのまま次工程に供してもよい。

【0017】

上記において包接化合物を溶解させる溶剤としては、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレン、テトラリン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素及びそれらの混合物等、4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールと包接化合物を形成しない化合物、すなわち、化合物 A 以外の化合物が挙げられ、該溶媒は包接化合物の質量の0.5～50質量倍の量で使用することが好ましい。

以上の如き本発明の精製方法により、高品質の4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールが高回収率で、なおかつ特殊な工業設備を要することなく容易に得られる。

【0018】

【実施例】

次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

【0019】

[実施例1]

原料として純度83.3%（高速液体クロマトグラフィー分析）の粗4,4'-（9-フルオレニリデン）ジアリルフェノール50gを60℃に保持し、そこに50gのアセトンを加えて均一な溶液を調製した。この溶液を室温まで放冷し、500gのn-ヘキサンに約1時間かけて投入した。さらに同温度で1時間攪拌して、析出した包接化合物をろ別した。包接化合物を30gのn-ヘキサンで洗浄し、粗4,4'-（9-フルオレニリデン）ジアリルフェノールのアセトン包接化合物を得た。

【0020】

包接化合物の12質量倍のトルエンを室温で加えて溶解し、4,4'-（9-フルオレニリデン）ジアリルフェノールのトルエン溶液を得た。溶液を100℃に加熱して減圧下で200ml留去した。得られたトルエン溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、アセトンは完全に除去されており、高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、4,4'-（9-フルオレニリデン）ジアリルフェノールの純度は98.3%であり、粗4,4'-（9-フルオレニリデン）ジアリルフェノールからの回収率は81.6%であった。

【0021】

[実施例2]

原料として純度83.3%（高速液体クロマトグラフィー分析）の粗4,4'-（9-フルオレニリデン）ジアリルフェノール50gを60℃に保持し、そこに50gの1-ブタノールを加えて均一な溶液を調製した。この溶液を室温まで放冷し、500gのn-ヘキサンに約1時間かけて投入した。さらに同温度で1時間攪拌して、析出した包接化合物をろ別した。包接化合物を30gのn-ヘキサンで洗浄し、粗4,4'-（9-フルオレニリデン）ジアリルフェノールの1-ブタノール包接化合物を得た。

【0022】

包接化合物の 12 質量倍のトルエンを室温で加えて溶解し、4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールのトルエン溶液を得た。溶液を 100℃ に加熱して減圧下で 200 ml 留去した。得られたトルエン溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1-ブタノールは完全に除去されており、高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールの純度は 98.2% であり、粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールからの回収率は 78.6% であった。

【0023】

[実施例 3]

原料として純度 83.3% (高速液体クロマトグラフィー分析) の粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノール 50 g を 60℃ に保持し、そこに 50 g のテトラヒドロフランを加えて均一な溶液を調製した。この溶液を室温まで放冷し、500 g の n-ヘキサンに約 1 時間かけて投入した。さらに同温度で 1 時間攪拌して、析出した包接化合物をろ別した。包接化合物を 30 g の n-ヘキサンで洗浄し、粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールのテトラヒドロフラン包接化合物を得た。

【0024】

包接化合物の 12 質量倍のトルエンを室温で加えて溶解し、4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールのトルエン溶液を得た。溶液を 100℃ に加熱して減圧下で 200 ml 留去した。得られたトルエン溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、テトラヒドロフランは完全に除去されており、高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールの純度は 98.3% であり、粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールからの回収率は 84.6% であった。

【0025】

[実施例 4]

原料として純度 83.2% (高速液体クロマトグラフィー分析) の粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノール 50 g を 60℃ に保持し、そこに 50 g のフェノールを加えて均一な溶液を調製した。この溶液を室温まで放冷

し、500 g の n-ヘキサンに約 1 時間かけて投入した。さらに同温度で 1 時間攪拌して、析出した包接化合物をろ別した。包接化合物を 30 g の n-ヘキサンで洗浄し、粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールのフェノール包接化合物を得た。

【0026】

包接化合物の 12 質量倍のトルエンを室温で加えて溶解し、4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールのトルエン溶液を得た。溶液を 100℃ に加熱して減圧下で 200 ml 留去した。得られたトルエン溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、フェノールは完全に除去されており、高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールの純度は 98.2% であり、粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールからの回収率は 80.6% であった。

【0027】

[実施例 5]

原料として純度 83.2% (高速液体クロマトグラフィー分析) の粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノール 50 g を 60℃ に保持し、そこに 50 g のピリジンを加えて均一な溶液を調製した。この溶液を室温まで放冷し、500 g の n-ヘキサンに約 1 時間かけて投入した。さらに同温度で 1 時間攪拌して、析出した包接化合物をろ別した。包接化合物を 30 g の n-ヘキサンで洗浄し、粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールのピリジン包接化合物を得た。

【0028】

包接化合物の 12 質量倍のトルエンを室温で加えて溶解し、4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールのトルエン溶液を得た。溶液を 100℃ に加熱して減圧下で 200 ml 留去した。得られたトルエン溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ピリジンは完全に除去されており、高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールの純度は 98.2% であり、粗 4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールからの回収率は 75.6% であった。

【0029】

[実施例 6]

原料として純度 83.3% (高速液体クロマトグラフィー分析) の粗 4, 4'-(9-フルオレニリデン) ジアリルフェノール 50 g を 60℃ に保持し、そこに 50 g のアセトンを加えて均一な溶液を調製した。この溶液を室温まで放冷し、500 g の n-ヘキサンに約 1 時間かけて投入した。さらに同温度で 1 時間攪拌して、析出した包接化合物をろ別した。包接化合物を 30 g の n-ヘキサンで洗浄し、粗 4, 4'-(9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールのアセトン包接化合物を得た。

【0030】

包接化合物の 5 質量倍の N, N-ジメチルホルムアミドを室温に加えて溶解し、4, 4'-(9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールの N, N-ジメチルホルムアミド溶液を得た。溶液を 100℃ に加熱して減圧下で 200 ml 留去した。得られた N, N-ジメチルホルムアミド溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、アセトンは完全に除去されており、高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、4, 4'-(9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールの純度は 98.3% であり、粗 4, 4'-(9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールからの回収率は 81.6% であった。

【0031】

【発明の効果】

以上の如き本発明によれば、従来は精製および回収が困難であった 4, 4'-(9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールを容易に工業的規模で製造することができる。

上記 4, 4'-(9-フルオレニリデン) ジアリルフェノールは、例えば、ポリエステルやポリアミドの原料として有用であり、フルオレン骨格をポリマー骨格に導入することにより、光学的、機械的、その他の種々の機能性を発現するポリマーが得られることに加えて、構造中にあるアリル基を利用したポリマー構築が可能であり、さらに広範な機能性をポリマーに付与することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 機能性高分子用の原料として有用な 4, 4' - (9 - フルオレニリデン) ジアリルフェノールの工業的に有利な精製方法を提供すること。

【解決手段】 粗 4, 4' - (9 - フルオレニリデン) ジアリルフェノールを、該化合物と包接化合物を形成する化合物 A を含む溶媒に溶解させて包接化合物を形成した後、該包接化合物を析出させることを特徴とする 4, 4' - (9 - フルオレニリデン) ジアリルフェノールの精製方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 0 3 5 6 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 1 0 6 7 7 9 4]

1 . 変更年月日

1 9 9 5 年 8 月 2 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区九段北四丁目 1 番 3 号

氏 名

アドケムコ株式会社

2 . 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 8 日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

東京都台東区蔵前二丁目 1 7 番 4 号

氏 名

J F E ケミカル株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 0 3 5 6 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 7 1 0 2]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮崎県延岡市中の瀬町 2 丁目 5 9 5 5 番地

氏 名

旭有機材工業株式会社